



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06065490 A**

(43) Date of publication of application: 08 . 03 . 94

(51) Int. Cl

C08L 69/00**C08L 69/00****C08K 3/00****C08K 5/09****C08K 7/02****/(C08L 69/00 , C08L 27:18), (C08L 69/00 , C08L 83:04)**(21) Application number: **04223037**(22) Date of filing: **21 . 08 . 92**(71) Applicant: **DENKI KAGAKU KOGYO KK**(72) Inventor: **WATANABE ATSUSHI
KUDO NORIAKI****(54) FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION****(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain the subject composition having excellent flame-retardancy and thermal stability by compounding a polycarbonate resin with a metal salt, an additive selected from a filler, a fluororesin and a silicone compound and a carboxylic acid (anhydride).

CONSTITUTION: This resin composition contains (A) a polycarbonate resin, (B) a metal salt (preferably zinc acetate), (C) at least one kind of additive selected

from filler, fluororesin and silicone compound and (D) a carboxylic acid and/or carboxylic acid anhydride (preferably an aromatic carboxylic acid having acid anhydride structure, e.g. maleic acid) as a stabilizer. The component A is preferably free from halogen and produced by using bisphenol A as the main part of the dihydric phenol used as a raw material. Preferably, the fluororesin of the component B is polytetrafluoroethylene, the silicone compound is polydimethylsiloxane and the filler is glass fiber.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio
BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-65490

(43) 公開日 平成6年(1994)3月8日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P P	9363-4 J		
	L P Q	9363-4 J		
C 0 8 K 3/00	K K H	7242-4 J		
5/09	K K J	7242-4 J		
7/02	K K N	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-223037

(22) 出願日 平成4年(1992)8月21日

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 渡辺 淳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 工藤 憲明

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 次の各成分 (A) ポリカーボネート系樹脂、
 (B) 金属塩、(C) 充填剤、フッ素系樹脂及びシリコンの群から選択される少なくとも一種、(D) カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、優れた難燃性及び熱安定性を有する難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の各成分を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

- (A) ポリカーボネート系樹脂
 - (B) 金属塩
 - (C) 充填剤、フッ素系樹脂及びシリコンの群から選択される少なくとも1種
 - (D) カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物
- 【請求項2】 請求項1記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂100重量部、(B') カルボン酸と周期律表2B族金属との塩0.0001～1重量部、(C') 繊維状充填剤1～200重量部、(D') ポリ四フッ化エチレン0～2重量部、(E') カルボン酸無水物構造を有する化合物0.01～5重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、ポリカーボネート系樹脂に、金属塩を含む難燃剤とカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を安定剤として配合した難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 ポリカーボネート系樹脂は優れた機械的特性、熱的性質を有しているため、自動車分野、OA機器分野、電子・電気分野等に工業的に広く利用されている。一方、近年、OA機器、家電製品等の用途を中心に、使用する樹脂材料の難燃化の要望が強く、これらの要望に答えるために多数の難燃剤が開発検討されている。従来、ポリカーボネート系樹脂の難燃化には、主に塩素或いは臭素含有化合物などが使用され、多くの場合、さらにそれらの難燃剤に加えて三酸化アンチモンなどが難燃助剤として併用されている。

【0003】 難燃化のために塩素或いは臭素含有化合物を使用した場合、難燃化の効果は比較的大きいが、火災発生時あるいは焼却処理時に、有毒性あるいは有害性の物質を発生する為、人命を危うくし、救急活動あるいは消火活動を困難にし、あるいは環境汚染を引き起こすなどの問題、さらには塩素或いは臭素含有化合物の熱安定性が充分でないため成形加工時に受ける熱履歴により機械的特性が低下するなどの問題を有している。このため塩素或いは臭素含有化合物を全く含有しないか、或いは塩素或いは臭素含有化合物の量が少ない難燃性樹脂の開発が望まれている。特開昭48-43448は、ポリカーボネート(0～3重量%のポリカーボネート-結合した塩素及び／又は臭素を有する)に2～6重量%のガラス繊維及び、0～1.0重量%のアルカリ及び／又はニッケル塩を基体とした防炎性添加物を添加する事によりUL94垂直燃焼試験においてV-0相当の難燃性を発

2

現する技術を開示しているが、実施例ではハロゲン成分が存在する場合にのみV-0相当の難燃性を発現することを示している。また、特開昭52-90557は芳香族カーボネートポリマー及び次式： $R(COOH)_a$ 。(式中のRは1～24個の炭素原子を有するアルキル基を示し、aは1～3の整数である。)で表されるカルボン酸と次式： $[R'(COO^-)]_b$ 、 $[M^{x+}]_c$ 。(式中のR'は1～24個の炭素原子を有するアルキル基を示し、MはII族の金属を示し、b、c、x及びyは1又は2の整数である)で表されるカルボン酸の金属塩との安定化作用を呈し得る量の混合物を混合してなる熱安定性ポリカーボネート組成物に関する技術を開示しているが、この技術ではUL94垂直燃焼試験においてV-0相当の難燃性は得られない。さらに、特開昭54-153859は、ポリカーボネート樹脂に蔭酸のアルカリ金属塩を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物に関する技術を開示しているが、この技術ではUL94垂直燃焼試験においてV-0相当の難燃性が得られないことを示している。本発明はこれら従来の課題を解決するものであり、その目的とするところは、優れた難燃性及び熱安定性を有する難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、本質的に塩素或いは臭素原子を含有しない難燃剤により、ポリカーボネート系樹脂の難燃性を改善するべく鋭意研究を重ねた結果、金属塩と、充填材、フッ素系樹脂及びシリコンから選択される少なくとも1種、更にカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を配合することにより、優れた難燃性及び熱安定性を発現することを見出し本発明に到達した。

【0005】即ち本発明は、

- (1) 次の成分 (A) ポリカーボネート系樹脂
- (B) 金属塩
- (C) 充填剤、フッ素系樹脂及びシリコンの群から選択される少なくとも1種
- (D) カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を含有する難燃性樹脂組成物、
- (2) (1)記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂100重量部、(B') カルボン酸と周期律表2B族金属との塩0.0001～1重量部、(C') 繊維状充填剤1～200重量部、(D') ポリ四フッ化エチレン0～2重量部、(E') カルボン酸無水物構造を有する化合物0.01～5重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

【0006】 本発明で用いられるポリカーボネート系樹脂は、2価フェノール類とカーボネート前駆体とを溶液法または溶融法で反応せしめて製造されるものである。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノール

3

A]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系であり、更に好ましくは、ビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、これらの2価フェノールの1種以上を使用することができる。またこのようにして得られたポリカーボネート樹脂は2種以上を併用することもできる。本発明では好ましくはハロゲン非含有ポリカーボネートが用いられる。

【0007】本発明で用いられる金属塩としては、特に制限はないが好ましくはカルボン酸金属塩が用いられる。カルボン酸金属塩は、カルボン酸成分が一般式R(COOH)_n (ただしRは水素もしくは炭素数1~40の炭化水素基、nは1以上の整数を表す。)で表されるものであり、金属成分としては特に制限はないが好ましくは周期律表1A族、2A族、8族、2B族金属からなる群から選択される少なくとも1種の金属、更に好ましくは周期律表2B族金属である、カルボン酸と金属との塩である。このカルボン酸金属塩では遊離のカルボキシル基が存在してもよく、ハロゲン成分を含まないものが好ましい。好ましいカルボン酸成分を例示すると、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、オクタン酸、ドデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、蔞酸、マロン酸、こはく酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、アクリル酸、メタクリ*

4

*ル酸、クロトン酸、オレイン酸、フマル酸、マレイン酸、安息香酸、フタル酸、けい皮酸等が挙げられる。周期律表2B族金属で好ましく用いられる金属成分としてZn、Cdが挙げられ、更に好ましくはZnが用いられる。これらのカルボン酸成分と金属成分からなる金属塩はそれぞれ任意に組み合わせが可能であり、更にこれらの金属塩は単独での使用のみならず、2種以上を組み合わせ使用することもできる。本発明では、好ましくは、蟻酸亜鉛、酢酸亜鉛、プロピオン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、酪酸亜鉛、吉草酸亜鉛、ヘキサン酸亜鉛、安息香酸亜鉛等が用いられ、更に好ましくは酢酸亜鉛が用いられる。

【0008】これらの金属塩の配合量は特に制限はないが、好ましくは樹脂成分100重量部に対し0.0001~1重量部の範囲である。更に好ましくは0.0001~0.1重量部の範囲である。これよりも少ない量では充分な難燃化効果が得られず、これよりも多い量では、ポリカーボネート系樹脂の分解を促進する等の弊害を生じる。樹脂の燃焼時に燃焼した熔融樹脂が滴下する現象は、防災上好ましい現象ではない。このような樹脂の滴下を防止する目的に対し、本発明で用いられる充填材、フッ素系樹脂、シリコーンは金属塩との併用においていずれも有効に作用する。

【0009】本発明で用いられるフッ素系樹脂を例示すると、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。フッ素系樹脂の形態は、エマルジョン状、懸濁状、マイクロフィブリル状、粉末状、粒状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリ四フッ化エチレンが用いられる。

【0010】

本発明で用いられるシリコーンは、原則としてその分子構造中に—Si—

〇) n-骨格を有するものであれば特に制限はない。本発明で用いられるシリコーンを例示すると、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アミノ変性シリコーン、メルカプト変性シリコーン、エポキシ変性シリコーン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに、これらのシリコーンは、分子量数百~数百万の広範囲のものが使用でき、その形態はオイル状、ワニス状、ガム状、樹脂状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリジメチルシロキサンが用いられる。

【0011】本発明でシリコーン、フッ素系樹脂を用い

る場合その添加量は、樹脂成分100重量部に対し、0.01~5重量部の範囲である。シリコーン、フッ素系樹脂の量が5重量部を越える場合は、配合した樹脂組成物が成形品の外観不良、熔融粘度の増加などの不良現象を生ずる場合がある。

【0012】本発明の難燃性樹脂組成物には、樹脂の滴下防止の目的以外に機械的特性、熱的特性等の改良の目的で充填剤を配合することができる。充填剤としては樹脂の充填剤として一般的に使用されるものであれば特に制限はない。これらの充填剤を例示すると、ガラス繊維、アスベスト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チ

タン酸カリウムウイスキー繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ポロンウイスキー繊維等の繊維状充填剤、マイカ、シリカ、タルク、クレー、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、ガラスパール、ガラスフレーク等の粉状、粒状、板状の無機充填剤等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いることもできる。またこれらの充填材は集束剤、カップリング剤、その他表面処理剤で処理されていてもよい。これらの中で好ましくは繊維状充填剤が用いられ、更に好ましくはガラス繊維が用いられる。本発明で充填剤を用いる場合、その添加量は樹脂成分100重量部に対して、1

10 200重量部の範囲であり、更に好ましくは1~150重量部の範囲である。1重量部以下では十分な効果が得られず、200重量部以上では樹脂組成物の成形性を低下させる等の弊害を生じる。

【0013】本発明では、難燃性樹脂組成物が成形加工時などに熱履歴を受けた場合に、樹脂成分であるポリカーボネートの分子量低下を防止するために、安定剤としてカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物が用いられる。用いられるカルボン酸及び／又はカルボン酸無水物としては特に制限はないが、好ましくは酸無水物構造を有するカルボン酸であり、更に好ましくは酸無水物構造を有する芳香族カルボン酸である。カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物を例示すると、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水シクロペンタンカルボン酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水ノルボルネン2, 3ジカルボン酸、無水メチルハイミック酸、スチレン・無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。カルボン酸及び／又はカルボン酸無水物の添加量としては樹脂成分100重量部に対して、0.001~3重量部の範囲であり、更に好ましくは0.01~1重量部の範囲である。添加量が0.001重量部以下では十分な熱安定効果が得られず、3重量部以上では効果が飽和する。

【0014】本発明では更に必要に応じ難燃性を阻害しない範囲で、ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を使用することもできる。それらの中の代表的なものを例示すれば、ポリスチレン系樹脂（PS）、アクリロニトリル・スチレン共重合体（SAN）、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系樹脂（ABS）、メタクリル酸メチル・ブタジエン・スチレン系樹脂（MBS）、ポリエステル系樹脂（PBT、PET）をはじめとして、（変性）ポリエチレン、（変性）ポリプロピレン、（変性）エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリアセタール、ポリメタクリル酸メチル、スチレン／無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン／N-フェニルマレイミド／無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン／N-フェニルマレイミド／アクリロニトリル共重合樹脂、スチレン／N-フェニルマレイミド共重合樹脂等が挙げられ、また、これらの樹脂の2種以上

を組み合わせ使用することもできる。

【0015】本発明では、金属塩と、充填剤、フッ素系樹脂及びシリコンの群から選択される1種と、カルボン酸に加えて更にこれ以外の公知の難燃化添加剤を併用することもできる。難燃化添加剤は、通常難燃化効果を有するものであれば特に制限はなく、燐化合物、ハロゲン含有化合物、アンチモン化合物、窒素化合物、金属酸化物、金属水酸化物、グアナミン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリヤ樹脂等の難燃化添加剤が使用できる。これら難燃化添加剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0016】樹脂及び難燃剤等の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、パンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロールなど各種の混合用機械による混合、混練等が適宜採用できる。この際、必要に応じてその効果が発現する量の種々の添加剤、例えば離型剤、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、染（顔）料等やポリマーブレンドの特性を向上させるための衝撃強度改良材、相溶化成分等を配合することができる。

【0017】

【実施例】本発明をさらに説明するために以下に実施例を挙げるが、これらの実施例はいかなる意味においても本発明を制限するものではない。

実施例1~9、比較例1~9

ポリカーボネート樹脂100重量部に対し、各成分を表1記載の配合割合で、ヘンシェルミキサーにて混合後、30mmφ2軸押出機（池貝鉄工社製、PCM-30）を使用し、280℃で熔融混練押出しレタライザーによりベレット化した。UL燃焼試験は、得られたベレット充分乾燥した後、射出成形にて127mm×12.7mm×1.6mmの燃焼テストピースを作製し、樹脂組成物の難燃性を、米国アンダーライターズ・ラボラトリー社のサブジェクト94（UL-94垂直燃焼試験）に従い測定した。熱安定性は、得られたベレットを充分乾燥した後、280℃で3分間保持し、その後、速やかにストランド状に取り出し室温で冷却することにより熱履歴を与え、このようにして得た試料のポリカーボネート成分の分子量及びアイゾット衝撃強度を測定することにより評価した。ポリカーボネートの分子量の測定は、東ソー（株）製ゲル透過クロマトグラフィーHLC-8020により、使用カラムは東ソー（株）製のGMHx1を2本とG2000を1本を用い、キャリアー溶媒としてクロロホルムを用いてポリスチレン基準で測定した。アイゾット衝撃強度は幅3.2mmのノッチ付きテストピースを作製し、JIS K7110に従い測定した。以上の結果を表1に示す。なお、表中の記号は以下の通りである。

PC : ポリカーボネート樹脂、(帝人化成(株)
パンライト L-1250)

GF : チョップドストランド状ガラス繊維、(日
本電気硝子社製 ECS03T-505/P)

PTFE : ポリ四フッ化エチレン、(三井デュポンフ
ロロケミカル社製 テフロン6J)

PDMS : ポリジメチルシロキサン、(東芝シリコー
ン社製 TSF451-1000)

Izod : アイゾット衝撃強度(JIS K7110
準拠)

[0018]

[表1]

	金属塩 (重量部)	GF/PTFE/PDMS (重量部)	カルボン酸 (重量部)	難燃性 (UL-94)	Mn (10 ⁴)	Izod (Kg-cm/cm)
実施例1	酢酸亜鉛	30/-/-	無水ピロメリット酸	V-0	2.65	14.1
実施例2	酢酸亜鉛	30/-/-	無水メチルハイドロキミット酸	V-0	2.77	14.4
実施例3	酢酸亜鉛	-/0.2/-	無水トリメリット酸	V-0	2.69	13.9
実施例4	酢酸亜鉛	20/-/-	無水ピロメリット酸	V-0	2.72	14.2
実施例5	酢酸亜鉛	30/0.2/-	無水トリメリット酸	V-0	2.65	13.6
実施例6	酢酸カドミウム	30/-/-	無水メチルハイドロキミット酸	V-0	2.75	13.7
実施例7	ステアリン酸亜鉛	30/-/-	無水トリメリット酸	V-0	2.74	15.0
実施例8	安息香酸亜鉛	30/-/-	無水メチルハイドロキミット酸	V-0	2.75	14.3
実施例9	酢酸亜鉛	30/-/-	無水マレイン酸	V-0	2.71	14.7
比較例1	-	30/-/-	-	V-2	2.69	15.2
比較例2	酢酸亜鉛	30/-/-	-	V-0	1.66	4.6
比較例3	酢酸亜鉛	-/0.2/-	-	V-0	1.54	3.2
比較例4	酢酸亜鉛	20/-/-	-	V-0	1.63	4.3
比較例5	酢酸亜鉛	30/0.2/-	-	V-0	1.57	4.4
比較例6	酢酸カドミウム	30/-/-	-	V-0	1.63	3.5
比較例7	ステアリン酸亜鉛	30/-/-	-	V-0	1.69	3.8
比較例8	安息香酸亜鉛	30/-/-	-	V-0	1.68	3.5
比較例9	イソオクタノール カリウム	30/-/-	-	V-0	1.45	2.4

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、優れた難燃性及び熱安定性を有する難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気

製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
//(C 0 8 L 69/00 27:18)				
(C 0 8 L 69/00 83:04)				

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.